

COATING OF ALUMINUM ANODIC OXIDE FILM

Publication number: JP8199396 (A)

Publication date: 1996-08-06

Inventor(s): FUJITA TETSUJI; DEJIMA KOICHI

Applicant(s): NIPPON ALUMINIUM CO LTD; NIPPON OILS & FATS CO LTD

Classification:

- international: **C25D11/22; C25D11/04; C25D11/20; C25D11/18; C25D11/04; (IPC1-7): C25D11/20; C25D11/04; C25D11/22**

- European:

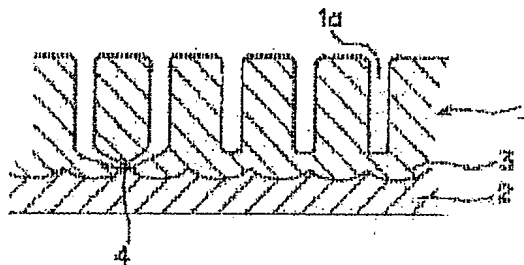
Application number: JP19950012446 19950130

Priority number(s): JP19950012446 19950130

Abstract of JP 8199396 (A)

PURPOSE: To provide a method for forming a coating film having an excellent appearance on the surface of an aluminum anodic oxide film.

CONSTITUTION: Aluminum or aluminum alloy is anodized to form an anodic oxide film 1, and a coating film is formed on the surface of the anodic oxide film 1 by electrodeposition using a cationic electrodeposition coating material. In the anodization stage, a first voltage is impressed for a specified time, then a second voltage lower than the first voltage by $\geq 10\%$ and higher than 0 volt is impressed for ≤ 5 min, and the anodic oxide film 1 having a thin barrier layer 3 is formed. A defectfree coating film is formed in this way.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-199396

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D	11/20	3 0 4 C		
	11/04	1 0 1 D		
	11/22	3 0 6		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-12446

(22) 出願日 平成7年(1995)1月30日

(71) 出願人 000004732
株式会社日本アルミ
大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号

(71) 出願人 000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 藤田 哲司
大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号 株式会社日本アルミ内

(72) 発明者 出島 宏一
兵庫県西宮市門戸岡田町6-11

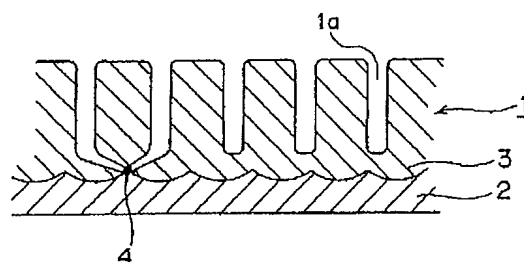
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アルミニウム陽極酸化皮膜の塗装方法

(57) 【要約】

【目的】 アルミニウム陽極酸化皮膜の表面に、良好な外観を有する塗膜を形成する方法を提供することである。

【構成】 アルミニウム又はアルミニウム合金に陽極酸化皮膜1を形成する陽極酸化処理工程と、陽極酸化皮膜1の表面に、カチオン型電着塗料を用いて塗膜を形成する電着塗装処理工程とを備え、陽極酸化処理工程において、第1の電圧を所定時間印加した後に第1の電圧より10%以上低く且つ0Vより高い第2の電圧を5分間以内の時間だけ印加して、バリアー層3の薄い陽極酸化皮膜1を形成するようにしたことを特徴とするアルミニウム陽極酸化皮膜の塗装方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム又はアルミニウム合金に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、陽極酸化皮膜の表面に、カチオン型電着塗料を用いて塗膜を形成する電着塗装処理工程とを備え、陽極酸化処理工程において、第1の電圧を所定時間印加した後に第1の電圧より10%以上低く且つ0Vより高い第2の電圧を5分間以内の時間だけ印加して、バリア層の薄い陽極酸化皮膜を形成するようにしたことを特徴とするアルミニウム陽極酸化皮膜の塗装方法。

【請求項2】 陽極酸化処理工程と塗装処理工程との間に、陽極酸化皮膜を電解着色する着色処理工程を備えた請求項1記載のアルミニウム陽極酸化皮膜の塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金に形成された陽極酸化皮膜（以下、アルミニウム陽極酸化皮膜と称する）の表面に、良好な外観を有する塗膜を形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム陽極酸化皮膜の表面に、均一な塗膜を形成する方法としては、アニオン型電着塗料を用いた電着塗装方法が公知である。しかし、この方法は、アニオン型電着塗料の樹脂構造に起因して次のような2つの欠点を有していた。

(1) カチオン型電着塗料や溶剤型ウレタン塗料に比して、耐酸性等の性能が低い、(2) 電解着色されたアルミニウム陽極酸化皮膜に対して塗装を施す場合、陽極酸化皮膜中に析出していた金属が溶出し、そのため、退色が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、鋭意研究を行ない、上記欠点を解消できる方法として、電解着色されたアルミニウム陽極酸化皮膜をクーロン効率の高いアクリル樹脂系カチオン型電着塗料を用いて電着塗装する方法を発明した（特開平6-264295）。しかし、その後の検討により、この方法によっても、次のような不具合が生じることが判明した。即ち、アルミニウム又はアルミニウム合金の純度や、印加電圧等の塗装処理条件の変動によって、得られる塗膜の外観に差が生じ、場合によっては商品価値のない塗膜が得られることがあった。具体的には、クーロン効率の高い電着塗料であっても、実際の塗装現場では雑イオンの持込みや樹脂の加水分解等によってクーロン効率が次第に低下し、塗装時にピンホール等の欠陥が発生しやすかった。この傾向は塗装時の印加電圧が高いほど顕著であった。また、同じ電着塗料を用いても、A1100のような純度の高いアルミニウムではピンホールの発生は少なかったが、A6063のようなアルミニウム合金ではピンホールが発生しやすかった。即ち、上記方法は、純度

の比較的高いアルミニウムに実験的に塗装を施す場合には良好な方法であるが、工業的には満足できる方法ではなかった。

【0004】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、アルミニウム陽極酸化皮膜の表面に、良好な外観を有する塗膜を形成する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のアルミニウム陽極酸化皮膜の塗装方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、陽極酸化皮膜の表面に、カチオン型電着塗料を用いて塗膜を形成する電着塗装処理工程とを備え、陽極酸化処理工程において、第1の電圧を所定時間印加した後に第1の電圧より10%以上低く且つ0Vより高い第2の電圧を5分間以内の時間だけ印加して、バリア層の薄い陽極酸化皮膜を形成するようにしたことを特徴としている。

【0006】陽極酸化処理工程と塗装処理工程との間に、陽極酸化皮膜を電解着色する着色処理工程を備えてもよい。従って、本発明における被塗物は、アルミニウム陽極酸化皮膜又は電解着色されたアルミニウム陽極酸化皮膜である。電解着色は、公知の二次電解、三次電解のいずれの方法によってもよい。

【0007】陽極酸化処理としては、通常の方法が用いられる。即ち、例えば硫酸、リン酸、クロム酸等の無機酸、又はシュウ酸、スルホサリチル酸、マロン酸等の有機酸、又は水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のアルカリ性の水溶液の電解浴中で、直流、交流、パルス、PR波、又は交直重畳法により、電解する方法が用いられる。

【0008】カチオン型電着塗料としては、耐候性に優れたアクリル樹脂系のものが好ましい。

【0009】電着塗装処理は、常法に従って50～300Vの電圧を印加して行なう。ソフトスタート法や定電流法によって、初期の印加電圧を低くするのが好ましく、これによれば、ピンホールが発生しにくくなる。

【0010】具体的手順を図1を参照して説明する。まず、常法に従って一定の電流密度で陽極酸化を行なう。この際の終点電圧を化成電圧Xボルト（第1の電圧）とする。次に、定電圧制御に切り換え、徐々に電圧を降下させ、Xボルトより約10%以上低い電圧とし、この電圧で一定時間保持する。この電圧をYボルト（第2の電圧）とする。次に、こうして得られた陽極酸化皮膜を、80～90℃の湯浴で約5分間洗浄した後、電着塗装を行なう。なお、電着塗装の前に、電解着色を施してもよい。

【0011】

【作用】図2はアルミニウム陽極酸化皮膜の断面図である。1はアルミニウム陽極酸化皮膜、1aは孔、2はア

ルミニウム又はアルミニウム合金である母材、3はバリアー層、4は不純物である。バリアー層3は本来、導電性の小さい皮膜である。しかし、数十Åの薄い膜であるため、アニオン型電着塗料を用いて塗装した場合には、バリアー層3の一部が溶解し、被塗物に電流が流れ、陽極酸化皮膜1表面に塗料が析出して塗膜が形成される。カチオン型電着塗料を用いた場合には、バリアー層3の溶解は生じないが、陽極酸化皮膜1のバリアー層3を通して電流が流れ、塗料が析出して塗膜が形成される。ところで、陽極酸化皮膜1の欠陥は、陽極酸化の条件や母材2中の不純物4によって影響され、特にマグネシウム、シリコン、マンガン、銅等の不純物4が存在するとその部分に欠陥が集中することが知られている。欠陥が局部的に集中すると、塗装時にその部分に電流が集中し、一種の膜破壊の状態となり、塗膜にクレータ、ピンホール等の欠陥が生じる。

【0012】しかしながら、本発明においては、陽極酸化処理工程において、第1の電圧を所定時間印加した後に第1の電圧より10%以上低く且つ0Vより高い第2の電圧を5分間以内の時間だけ印加して、バリアー層の薄い陽極酸化皮膜を形成するようにしているので、被塗物の導電性が向上し、陽極酸化皮膜1の欠陥部分への電*

* 流集中が抑制され、欠陥のない外観性の優れた塗膜が得られる。第1の電圧で得られた所定厚さのバリアー層3は、第2の電圧を印加することにより溶解して薄くなる。従って、第2の電圧を低くすればするほど、バリアー層3の厚さは薄くなり、被塗物の導電性は向上する。但し、第2の電圧は0Vとしない。なぜなら、バリアー層3が全て溶解してしまうからである。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例I～IVを比較例I～IVとそれぞれ対比させながら具体的に説明する。なお、アルミニウム又はアルミニウム合金の表記はJIS規格による。

【0014】まず、実施例I～IV及び比較例I～IVの全体につき、説明する。

(1) 陽極酸化処理の条件及び用いる母材の種類は、各実施例I～IV及び各比較例I～IVにおいて、後述するように、種々異なっている。

【0015】(2) 各実施例I～IV及び各比較例I～IVにおいて、カチオン型電着塗料としては、表1に示すA～Jのものを調製して用いた。

【0016】

【表1】

カチオン型電着塗料	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
アクリル系	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
単量体										
ジメチルアミンメタクリレート	10	7	14	10	10	7	7	17	10	10
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20	30	14	20	20	30	30	20	6	45
アクリレート	60	20	5	65		20	20	33	54	15
2-エチルヘキシルメタクリレート		13	30		65	13	13			
シクロヘキシルメタクリレート			22							
スチレン	10	30	20	65	5	30	30	30	30	30
アビスイソブチロニトリル	2	2	1	2	2	5	0.5	2	2	2
軟化点(℃)	-20	23	40	70	-25	23	23	30	-10	40
アミノ基(当量/kg)	0.6	0.45	0.9	0.6	0.6	0.45	0.45	1.1	0.6	0.6
水酸基(当量/kg)	1.5	2.3	1.0	1.5	1.5	2.3	2.3	2.0	0.5	3.5
重量平均分子量 (×1000)	20	20	40	20	20	9	60	20	20	20
固形分(%)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
アクリル樹脂	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114
B L-4165	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
酢酸	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
脱イオン水	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
初期のクーロン効率 mg/c	60	70	45	50	55	50	50	20	55	55
1ヶ月経過後の クーロン効率	50	60	35	35	45	30	40	15	40	40

【0017】〔塗料A～Jの調製〕マントルヒーターにセットしたフラスコに、所定量のブチルセロソルブを入れて80℃に保ち、これに単量体と触媒（アゾビスイソブチロニトリル）との混合物を2時間かけて滴下して、固型分70%のアクリル樹脂を得た。次に、アクリル樹脂114重量部に、硬化剤である商品名「デスモジュールBL4165」（住友バイエルウレタン株式会社製）31重量部及び酢酸2.1重量部を加えてよく混合し、更に脱イオン水800重量部を加えて乳化した。こうして塗料を得た。なお、単量体の成分及びその含有量、触媒の使用量をそれぞれ異ならせて、A～Jの塗料を得た。

【0018】（3）各実施例I～IV及び各比較例I～IVにおいて、塗装処理は次のように行なった。即ち、実際の塗装ラインを想定して塗料を1ヶ月間攪拌し、その後、液温度30℃で常法に従って所定電圧で電着塗装を行なった。なお、ソフトスタート法を用い、上記所定電圧まで20秒で昇圧させ2分間保持することとした。上記所定電圧は、100V、200V、300Vに設定した。焼付条件は、150℃、20分間とした。得られた塗膜の厚さは、100Vでは6～10μm、200Vでは10～20μm、300Vでは30～60μmであった。

【0019】なお、各実施例I～IV及び各比較例I～IV*

塗料	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
塗装電圧	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃	V ₁ V ₂ V ₃
設定電圧										
実施例I	14	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	△△△	△△△	○○△	○○△
	11	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△
	8	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○○	○○○
	5	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○○	○○○
	2	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○○	○○○
比較例I	17	○○×	○○×	○△×	○△×	○△×	△××	△××	○△×	○△×

【0022】（実施例II及び比較例II）A6063材を、1.5mol/lの硫酸浴中で、20℃、直流電流密度1.5A/dm²、15分間の条件で、陽極酸化した。この時の化成電圧は17Vであった。次に、定電圧制御に切換え、降圧速度を0.1V/秒として、表3に示す各設定電圧（2V、5V、8V、11V、14V、17V）まで降下させて1分間保持した。こうして陽極酸化皮膜を得た。得られた陽極酸化皮膜におけるバリア層の厚さは、上記各設定電圧に対応して約1Å/Vであった。即ち、例えば、上記設定電圧が5Vの場合は約

*で得られた塗膜の外観評価の結果は、表2～表5に示した。これらの表において、V₁、V₂、V₃はそれぞれ、上記塗装処理における所定電圧100V、200V、300Vを示す。また、○、△、×は塗膜の外観評価を示し、○：ピンホールなし、△：僅かにピンホールあり、×：多くのピンホールあり、である。

【0020】（実施例I及び比較例I）A1100材を、1.5mol/lの硫酸浴中で、20℃、直流電流密度1.5A/dm²、15分間の条件で、陽極酸化した。この時の化成電圧は17Vであった。次に、定電圧制御に切換え、降圧速度を0.2V/秒として、表2に示す各設定電圧（2V、5V、8V、11V、14V、17V）まで降下させて1分間保持した。こうして陽極酸化皮膜を得た。得られた陽極酸化皮膜におけるバリア層の厚さは、上記各設定電圧に対応して約1Å/Vであった。即ち、例えば、上記設定電圧が5Vの場合は約5Åであった。そして、十分に水洗し、80℃の湯で5分間洗浄した後、塗装処理を施した。得られた塗膜の外観評価の結果を表2に示す。上記設定電圧が2V、5V、8V、11V、14Vの場合は実施例に該当し、17Vの場合は比較例に該当する。

【0021】

【表2】

5Åであった。次に、水洗した後、150g/l硫酸ニッケル及び40g/lホウ酸の浴中で、-14V、60秒間の条件で直流電解して、ブロンズ色に着色した。そして、十分に水洗し、80℃の湯で5分間洗浄した後、塗装処理を施した。得られた塗膜の外観評価の結果を表3に示す。上記設定電圧が2V、5V、8V、11V、14Vの場合は実施例に該当し、17Vの場合は比較例に該当する。

【0023】

【表3】

塗 料	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
塗 装 電 圧	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$
設 定 電 圧										
実施例 II	14	○○△	○○△	○△△	○△×	○○×	○○×	△△×	△△×	○△×
	11	○○△	○○△	○△△	○○×	○○×	○○△	○○△	○○△	○○△
	8	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△
	5	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△
	2	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△
比較例 II	17	○△×	○△×	○△×	○××	○△×	○△×	△××	△××	○××

【0024】（実施例III及び比較例III）A3003材を、1.5mol/lの硫酸浴中で、17℃、直流電流密度1.5A/dm²、15分間の条件で、陽極酸化した。この時の化成電圧は20Vであった。次に、定電圧制御に切換え、降圧速度を0.2V/秒として、表4に示す各設定電圧（2V、4V、8V、12V、16V、20V）まで降下させて5分間保持した。こうして陽極酸化皮膜を得た。得られた陽極酸化皮膜におけるバリアー層の厚さは、上記各設定電圧に対応して約1Å/*20

*Vであった。即ち、例えば、上記設定電圧が8Vの場合は約8Åであった。そして、十分に水洗し、80℃の湯で5分間洗浄した後、塗装処理を施した。得られた塗膜の外観評価の結果を表4に示す。上記設定電圧が2V、4V、8V、12V、18Vの場合は実施例に該当し、20Vの場合は比較例に該当する。

【0025】

【表4】

塗 料	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
塗 装 電 圧	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$
設 定 電 圧										
実施例 III	18	○○×	○○×	○△×	○△×	○△×	△△×	△△×	○△×	○△×
	12	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	△△×	△△×	○○×	○○×
	8	○○△	○○△	○○△	○○△	○○△	○△×	○△×	○○△	○○△
	4	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○○	○○○
	2	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○○	○○○
比較例 III	20	△××	△××	△××	△××	△××	△××	△××	△××	△××

【0026】（実施例IV及び比較例IV）A5052材を、3%シュウ酸浴中で、25℃、電流密度1.0A/dm²の交直重畳波形を用いた条件で、陽極酸化した。この時の化成電圧は交流電圧70V、直流電圧30Vであった。次に、交流の通電を停止し、直流のみで徐々に電圧を表5に示す各設定電圧（7V、10V、15V、20V、30V）まで降下させて2分間保持した。こうして陽極酸化皮膜を得た。得られた陽極酸化皮膜におけるバリアー層の厚さは、上記各設定電圧に対応して約1Å/Vであった。即ち、例えば、上記設定電圧が10V

の場合は約10Åであった。次に、水洗した後、150g/l硫酸ニッケル及び40g/lホウ酸の浴中で、-18V、2分間の条件で直流電解して、ブロンズ色に着色した。そして、十分に水洗し、80℃の湯で5分間洗浄した後、塗装処理を施した。得られた塗膜の外観評価の結果を表5に示す。上記設定電圧が7V、10V、15V、24Vの場合は実施例に該当し、30Vの場合は比較例に該当する。

【0027】

【表5】

塗料		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
塗装電圧		$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$	$V_1V_2V_3$
設定電圧											
実施例IV	24	○○△	○○○	○○△	○○△	○○△	○○△	○△×	○△×	○○△	○○△
	15	○○△	○○○	○○△	○○△	○○△	○○△	○△×	○△×	○○△	○○△
	10	○○△	○○○	○○△	○○△	○○△	○○△	○△×	○△×	○○△	○○△
	7	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○△	○○△	○○○	○○△
比較例IV	30	○△×	○△×	○△×	○△×	○△×	○△×	△××	△××	△××	○××

【0028】表2～表5から明らかなように、実施例I～IVの方が、比較例I～IVに比して、ピンホールの少ない即ち良好な外観を有する塗膜が多く得られている。また、実施例I～IVにおいては、陽極酸化処理時の設定電圧（第2の電圧）が低いほど、良好な外観を有する塗膜が確実に得られている。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明のアルミニウム陽極酸化皮膜の塗装方法によれば、陽極酸化処理工程において、第1の電圧を所定時間印加した後に第1の電圧より低い第2の電圧を所定時間印加して、バリア層の薄い陽極酸化皮膜を形成するようにしたので、被塗物の導*

*電性を向上でき、陽極酸化皮膜の欠陥部分への電流集中を抑制でき、従って、欠陥のない外観性の優れた塗膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

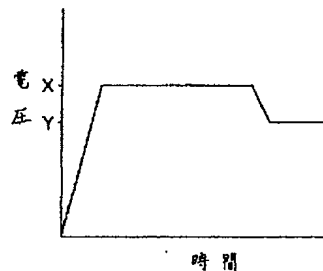
【図1】 本発明の方法を説明するための電圧と時間との関係を示す図である。

【図2】 本発明により塗装されるアルミニウム陽極酸化皮膜の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 アルミニウム陽極酸化皮膜
- 2 母材
- 3 バリア層

【図1】



【図2】

